

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-103513

⑪Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/62

識別記号 ⑫日本分類  
57 A 0

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)8月15日  
6821-5H

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭非水電解質電池

⑮特 願 昭53-10112

⑯出 願 昭53(1978)1月31日

⑰発 明 者 大石裕文  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内  
同 川久保栄二  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑱発 明 者 守田彰克

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

同 江田信夫

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑲出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

⑳代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

□

明 細 書

1. 発明の名称

非水電解質電池

2. 特許請求の範囲

(1) 正極活物質と導電剤との混合物に、フッ素樹脂とステレン・ブタジエン共重合物との混合物からなる結着剤を混入して成形した正極と、軽金属を活物質とした負極と、非水電解質とから構成したことを特徴とする非水電解質電池。

(2) 結着剤の混入量が、重量比で正極活物質と導電剤との混合物100に対し5〜35である特許請求の範囲第1項記載の非水電解質電池。

(3) 結着剤が、重量比でステレン・ブタジエン共重合体5に対しフッ素樹脂5〜30の混合物からなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解質電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は非水電解質電池に関し、とくにその正極の成形性と、成形時の作業性を改良したものである。

リチウム、マグネシウムなどの軽金属を活物質とした負極と、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ガンマーブチロラクトンなどの非水溶媒に過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウムなどの無機塩を溶解した非水電解質と、フッ化黒鉛、フッ化銅などのフッ化物、二酸化マンガ、三酸化モリブデンなどの酸化物を活性とした正極で構成される非水電解質電池において、従来、正極を成形加工するため、フッ素樹脂、たとえば、4フッ化ポリエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレンの共重合体などのディスパージョンもしくは、粉体、ステレン・ブタジエン共重合体などのゴム系接着剤のディスパージョン、もしくは粉体を、正極活物質と導電剤との混合物(以下これを正極合剤という)と混練し、任意の形状に成形していた。

しかし、フッ素樹脂を用いた場合、その接着力が弱いため成形された正極を電解液に浸漬した場合、膨潤がおこり、一定電池容積内にしめる正極充填容量が規制される欠点があった。

ステレン・ブタジエン共重合体などのゴム系接着剤を結着剤に用いた場合には、接着力が強いため、正極合剤の切れが悪く、安定した品質の正極成形合剤が得にくく、かつ電池を5.0℃以上の高温で保存すると、結着剤が非水電解液に微量溶解もしくは、分解し、電池の内部抵抗を増加させる欠点があった。

本発明は、リチウムなどの軽金属を負極活物質とし、非水電解質と、正極から構成される非水電解質電池において、正極の結着剤に、フッ素樹脂とステレン・ブタジエン共重合体との混合物を用いることにより、ステレン・ブタジエン共重合体のゴム系結着剤による結着効果と、フッ素樹脂による電池の高温保存中における内部抵抗増加の防止と、正極合剤のきれの改良をはからんとしたものである。

以下、本発明の詳細を実施例にもとづいて説明する。

第1図は本発明の電池の断面図である。

図中1はステンレス鋼よりなる封口板、2はニ

ッケルよりなる負極集電体で、封口板1と電気溶接されている。3は負極活物質の金属リチウム、4はポリエチレン製ガスケット、5はステンレス鋼よりなる電池ケース、6はステンレス鋼よりなる正極集電体で電池ケース5と電気溶接されている。7はポリエチレンよりなるセパレータ、8は正極であり、正極活物質のフッ化炭素と、導電剤としての黒鉛とを混合して正極合剤とし、これに結着剤を混入したものから構成されている。電解液には、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に、過塩素リチウムを溶解した非水電解液を使用した。なお、第1図の電池は、直径23mm、高さ2.5mmのコイン型である。

次に、この本発明による結着剤ならびに従来のポリ4フッ化エチレン、ステレン・ブタジエン共重合体の各単独からなる結着剤を用いて、第1図の構造の電池を各種作成した。

なお、いずれの電池も負極は直径18mm、厚さ0.35mmで容量175mAhのもゝとし、正極合剤はフッ化炭素と導電剤とを重量比で100:15の

混合物を、油圧プレスを用いて35kg/cm<sup>2</sup>の加圧力で直径17mmとした。結着剤の種類と量に基づく正極の充填電気容量、厚み等の状況は次表のとおりである。

| 電池 | 結着剤                                  | 結着剤/<br>正極合剤<br>重量比 | 正極の厚さ          |                | 正極充填          | 正極の重量       |
|----|--------------------------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------|-------------|
|    |                                      |                     | 電解液浸漬前<br>(mm) | 電解液浸漬後<br>(mm) | 電気容量<br>(mAh) | バランス<br>(g) |
| A  | ポリ4フッ化エチレン                           | 30/100              | 0.89           | 1.15           | 140           | 0.02        |
| B  | ポリ4フッ化エチレン・<br>ステレン・ブタジエン<br>共重合体(a) | (1)30+(a)5/<br>100  | 1.02           | 1.14           | 180           | 0.02        |
| C  | ・                                    | (1)10+(a)5/<br>100  | 1.05           | 1.13           | 182           | 0.03        |
| D  | ・                                    | (1)3+(a)5/<br>100   | 1.05           | 1.12           | 185           | 0.04        |
| E  | ステレン・ブタジエン<br>共重合体                   | 5/<br>100           | 1.05           | 1.10           | 180           | 0.10        |

この表に示すように、ポリ4フッ化エチレンのみを結着剤に使用した場合は、結着力が弱いため電解液浸漬中での正極の膨潤度合が大きい。したがって電池を所定の厚み以下にするには、電解液浸漬前の厚みを $0.80\text{mm}$ 以下すなわち、充満容量 $140\text{mAh}$ 以下にする必要があった。ところがポリ4フッ化エチレンに、ステレン・ブタジエン共重合体を添加すると、ステレン・ブタジエン共重合体の結着力が弱い<sup>ため</sup>ため、ステレン・ブタジエン共重合体のみの場合と同等に、電解液浸漬中における正極の膨潤度合が少なく、浸漬前の正極の厚みが厚く、すなわち、正極充満容量が $180\text{mAh}$ 程度と大きく期待できる。また、フッ素樹脂の存在により、正極合剤の切れが良くなり、ステレン・ブタジエン共重合体単独よりも成形品のバラツキが少なくなった。実際に、 $20^\circ\text{C}$ の温度下で負荷を $30\text{K}\Omega$ として各種の電池を放電した場合、電池Aは $110\text{mAh}$ 、電池B、C、D、Eは、約 $150\text{mAh}$ の放電容量(終止電圧: $2\text{V}$ )をしめした。

第2図に、前表に示した構成で試作した電池の保存前の内部抵抗と、 $70^\circ\text{C}$ で1ヶ月保存後の内部抵抗とをしめす。ステレン・ブタジエン共重合体のみを結着剤に使用した電池Eは、 $70^\circ\text{C}$ で1ヶ月保存後の内部抵抗が約 $50\Omega$ になり、保存前の約2.5倍となった。これは、ステレン・ブタジエン共重合体が、 $70^\circ\text{C}$ での保存中に電解液に使用している有機電解液中に微量溶出もしくは分解するためと推定される。しかし、ステレン・ブタジエン共重合体に種Aの比率でポリ4フッ化エチレンを添加したB、C、Dの電池の $70^\circ\text{C}$ における1ヶ月保存後の内部抵抗は、ポリ4フッ化エチレンのみを結着剤に使用した電池Aとほぼ等しく、 $70^\circ\text{C}$ 保存中の内部抵抗の増加は、 $5\sim 10\Omega$ であった。なお、ポリ4フッ化エチレンのかわりに、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体を加えても、同様な結果が得られた。

以上のことから、ステレン・ブタジエン共重合体とフッ素樹脂とを混合して結着剤に使用した場合は第3図(イ)に示すように単純に、ステレン・

ブタジエン共重合体とフッ素樹脂とが混合しあって結着効果をしめすのではなく、第3図(イ)に示すような結着効果をあげると推定される。すなわち、結着力の強いステレン・ブタジエン共重合体(イ)が、正極合剤の1次正極粒子11同士を最初に結着させ、点線内に示すような二次正極粒子12を形成し、その後、結着力が弱いフッ素樹脂(ロ)が二次正極粒子間の結着作用効果をしめす。したがって、ステレン・ブタジエン共重合体で結着した二次粒子を、フッ素樹脂で被覆するため結着力のほとんどをしめる一次粒子の結着は、ステレン・ブタジエン共重合体でおこなわれるため、合剤の結着力は、ステレン・ブタジエン共重合体のみの場合と同等の作用効果をおよぼし、同時に、二次粒子は、きれいの良いフッ素樹脂で被覆されるため、安定した形状・品質の成形正極合剤が得られる。さらに、フッ素樹脂で二次粒子を被覆しているため、電解液とステレン・ブタジエン共重合体との接触が少なく、ステレン・ブタジエン共重合体の電解液に対する分解溶出も痕跡程度になる

ため、高温保存中の内部抵抗の増加は、フッ素樹脂のみを使用した場合と同等である。

なお、この結着剤におけるフッ素樹脂とステレン・ブタジエン共重合体との配合割合は、前記の特長を得るためには重量比でフッ素樹脂 $3\sim 30$ に対し、ステレン・ブタジエン共重合体を $5$ とするとよく、結着剤の正極合剤に対する混入量は、活物質量の減少等を考慮して合剤 $100$ に対し重量比で $8\sim 35$ がよい。

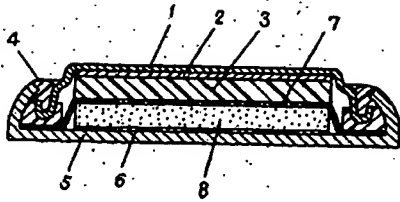
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における電池の断面図、第2図は同電池の内部抵抗の経時変化を示す図、第3図1、ロは、結着剤の正極合剤に対する関係を示す模式図である。

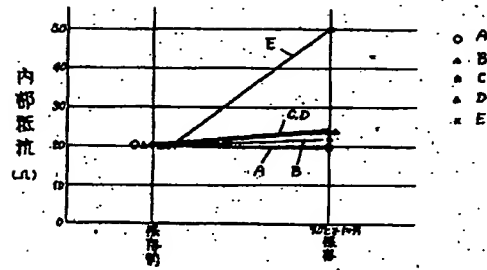
1……… 封口板、3……… 負極、4……… ガasket、5……… ケース、7……… セパレータ、8……… 正極、11……… 一次粒子、12……… 二次粒子、ハ……… ステレン・ブタジエン共重合体、ニ……… フッ素樹脂。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

